INSTITUT DE CHIMIE

CHIMIE GÉNÉRALE

67, Rue Pasteur, 67

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DES SCIENCES

Lyon, le 14/4 1933

Mon cher Collègue,

Je reçois à l'instant votre convocation pour la Section de Chimie de la Caisse nat^le des Sciences, le 24/4.

Je ne pense pas que ma présence soit indispensable pour répondre à la question posée par M. le Directeur de l'Enseignt sup^r

Parmi les noms que l'on pourrait ajouter à la liste des personnes qui ont intérêt à connaître

DSI

la Caisse nat.le des Sciences,
j'aperçois : M. Tian, de la
Fac. des Sc. de Marseille ;
M. Polonowski, de la Faculté
de Médecine de Lille ;
M. Mennier de la Faculté
des Sc. de Lyon ;

Je vous prie donc de vouloir
bien joindre ces noms aux
suggestions possibles et
d'excuser mon absence

Veuillez agréer, mon
cher Collègue, l'expression
de mes sentiments cordiaux
et dévoués

H. Spigrad

DSI

INSTITUT DE CHIMIE

CHIMIE GÉNÉRALE

67, Rue Pasteur, 67

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DES SCIENCES

Lyon, le 1/6 19 39

Mon cher Collègue et ami

Il m'est tout à fait impossible d'être lundi prochain à Paris, retenu que je suis à la Faculté par des affaires qui doivent être réglées de toute urgence. Je vous prie donc de vouloir bien excuser mon absence à la réunion du Comité technique de la Caisse nationale des Sciences.

Je me permets de recommander tout particulièrement à la Commission des

Sciences chimiques :
pour le renouvellement
MM. Doeuvre et Lesbre ;
pour une première Bourse :
Mlle Brigando, ancienne
collaboratrice de Porcher
que M. Urbain apprécie égale-
ment, je crois.
M. Jacob, excellent
étudiant de Lyon, élève
de M. Lemarchands chez
qui il prépare une thèse,
et qui a failli l'an dernier
être reçu à l'Agrégation,
classé 26e alors qu'on en
a pris 22.
Veuillez agréer,
mon cher Collègue*,
l'expression renouvelée

DSI

de mes sentiments bien
amicaux et dévoués

H. Grignard

DSI

INSTITUT DE CHIMIE

CHIMIE GÉNÉRALE

67, Rue Pasteur, 67

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DES SCIENCES

Lyon, le 14/6 1939

Mon cher Président

Retenu à Lyon par des affaires de Faculté de toute première urgence, il m'est absolument impossible d'être à Paris le 17 juin pour la réunion de la Section des Sciences chimiques de la Caisse Nationale des Sciences. Je vous prie de m'en excuser.

Je me permets de rappeler à la bienveillante attention du Comité les demandes de Mlle Brigando, ancienne assistante de Porcher Jacob préparateur du Prof

Commerçant à Lyon.
Martinet, de Besançon, qui
aurait pu fournir une bril-
lante carrière s'il n'avait
perdu la vue et à qui
M. Cavalier est, je crois,
disposé à s'intéresser.

Veuillez agréer, mon
cher Président, l'expression
de mes sentiments bien
dévoués

J. Brignais

J'appuie aussi les renouvel-
lements de Doeuvre (Lyon)
et Vesbre (Paris)

DSI

INSTITUT DE CHIMIE

CHIMIE GÉNÉRALE

67, Rue Pasteur, 67

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DES SCIENCES

Lyon, le 16/4 19 37

Mon cher Confrère et Ami

Parmi les candidats à une Bourse de la Caisse nationale vous avez déjà trouvé Mlle Brigando. Je me permets de vous recommander à votre bienveillante attention cette jeune fille qui après avoir été une excellente élève de l'Ecole de Chimie de Lyon a été

une collaboratrice précieuse pour Porcher qui l'avait entièrement estime.

Elle a obtenu également de notes élogieuses des laboratoires agronomiques où elle a passé (Demolon, Quittoneau)

Elle a fait sa Thèse dans le laboratoire de notre Collègue G. Urbain, qui a pu l'apprécier et qui, je crois, appuyé chaudement sa demande.

Je suis heureux de m'associer à tous ces distingués patronages.

Veuillez agréer, mon cher Confrère et Ami, l'expression de mes sentiments bien cordiaux et dévoués.

J. Grignard

DSI

DSI

ECOLE DE CHIMIE INDUSTRIELLE
SOUS LE PATRONAGE DE LA CHAMBRE DE COMMERCE DE LYON

Siége :
INSTITUT DE CHIMIE
DE L'UNIVERSITÉ
67, Rue Pasteur
LYON

TÉLÉPH : VAUDREY 22-44

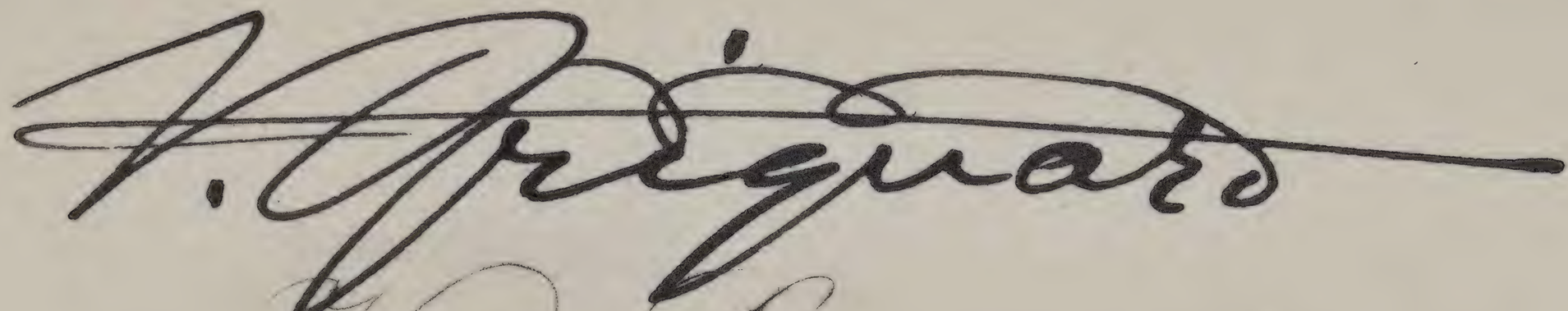
Lyon, le 30 mars 1928

Mon cher Confrère et Ami

J'ai le plaisir de
recommander à votre
bienveillance l'étudiant
Chinois Siao yeu
qui m'a dit devoir travailler
prochainement dans
votre Laboratoire.
Il est sorti de l'Ecole
de Chimie de Lyon
3e sur 7 dans la Section

de Bactériologie et nous
a donné toute satisfac-
tion pendant son
séjour ici.
Votre bien devoué
V. Grignard

DSI



Victor Grignard

Membre de l'Institut

Doyen de la Faculté des Sciences

Directeur de l'Ecole de Chimie Industrielle

avec les compliments distingués

Institut de Chimie de Lyon

Exp.: Prof. Grignard
Institut chimique, Lyon

Dr. Ing. Armin Weiner

Generaldirektor der

Westmährischen Elektrizitätswerke A.G.

Brno . Nová 36

Tchéquo-Slovaquie

ISO

Sur la forme énolique de la Pulégone

Note de MM. V. Grignard et Savard

Différents chercheurs (1) ont étudié déjà, d'une façon sommaire, la fixation des organo-magnésiens sur la pulégone et ne sont arrivés qu'à des rendements médiocres. En substituant la pulégone à ses homologues nous nous sommes proposé d'examiner d'un peu plus près ces réactions.

Quand on fait réagir suivant la technique habituelle la pulégone sur un organo-magnésien, on constate que il se produit un dégagement gazeux (RH) plus ou moins abondant suivant la nature du radical organique R et de l'halogène, aussi suivant la température. Ce phénomène, évidemment, semble devoir être attribué à la présence d'une forme énolique de la pulégone et comme la proportion, déterminé par le volume gazeux dégagé varie avec le magnésien, c'est que celui-ci exerce une action énolisante variable. En opérant dans des conditions de température et de concentration identiques, nous avons pu dresser le tableau suivant pour des opérations effectuées à 40°

Magnésien	CH^3MgBr	CH^3MgI	C^2H^5MgBr	C^2H^5MgI	$n.C^3H^7MgBr$	$n\ C^3H^7MgI$
% d'énol	33	26	46	40	56	45

Magnésien	$i.C^3H^7MgBr$	$i.C^3H^7MgI$	$n.C^4H^9MgBr$	$n.C^4H^9MgI$	$i.C^4H^9MgBr$	$n^2\ C^5H^{11}MgBr$
% d'énol	100	73	59	45	54	60

On voit que, dans les chaînes homologues, l'énolisation augmente avec la condensation en C et qu'elle est toujours plus forte pour les bromures que pour les iodures. Nous n'avons pas encore expérimenté les chlorures.

De plus les magnésiens isopropyliques provoquent une énolisation beaucoup plus forte que les autres et qui est même totale pour i-C^3H^7MgBr.(1) Il vous reste à rechercher sur ce point si cette intéressante propriété est spéciale au radical isopropyl ou si elle appartient, d'une manière générale, aux magnésiens secondaires. Les magnésiens tertiaires seront à examiner également.

En dépit de cette énolisation importante, la pulégone que l'on récupère, après traitement habituel (hydrolyse et acidification de l'opération magnésienne, est identique à la pulégone primitive. Il se produit donc une tautomérisation en sens inverse. Aussi avons-nous cherché à isoler la forme énolique sous forme d'éther-sel. Nous avons essayé, dans ce but, le chlorure de benzoyle, le chlorure d'acétyle et l'anhydride propionique.

1° En ajoutant du chlorure de benzoyle au produits de la réaction de la pulégone ordinaire sur CH^3MgBr nous avons pu, par hydrolyse, isoler, à côté du méthyl pulégène (2), le benzoate de l'énol, avec un rendement de 27% (l'énolisation trouvée pour ce magnésien est de 33%). Il se présente en cristaux blancs fusibles à 130°, insolubles dans l'éther froid, légèrement solubles à chaud, ainsi que dans le benzène bouillant

l'analyse a donné : C = 79,48 H = 7,9

Calculé pour $C^{17}H^{20}O^2$ C = 79,7 H = 7,8

Indice de Saponification : Trouvé 223 ; Calculé 218,75

Mais quand on le saponifie, on retombe sur la pulégone ordinaire.

---

(1) A la température de 40°. A 0° nous avons pu obtenir l'isopropyl pulégol avec un rendement de 40%

(2) Provenant de la deshydratation intégrale de l'alcool engendré

1°) Quand on effectue l'opération précédente avec le chlorure d'acétyle, on peut isoler, en dehors du méthylpulégène (64° sous 10 mm) ~~pulégol~~, un liquide bouillant à 79-81° sous 3 mm. (1) et dont l'indice de saponification est nul. C'est, en effet, à l'état libre, la forme énolique de la pulégone dont l'éther acétique s'est hydrolysé spontanément. ~~Elle~~ Rendement 24 % pour une énolisation de 33 %

~~Cette forme énolique~~ Elle a une odeur moins mentholée, beaucoup plus fine que celle de la pulégone ordinaire. Elle présente les constantes suivantes :

$n_D^{16} = 1,47690$ $D_{16}^4 = 0,9087$ $Rm = 47,25$ (2)

La Rm théorique pour cette forme serait 46,76 ; l'exaltation de 0,49 s'explique fort bien par la présence de deux doubles-liaisons conjuguées.

Nous avons contrôlé sa véritable nature en vérifiant qu'avec ~~un dérivé magnésien~~ Ctx Mg I (pouvoir énolisant 26 %) elle donnait 100 % de forme énolique, et en la tautomérisant ultérieurement.

3°) avec l'anhydride propionique, tout se passe comme précédemment ; l'énol obtenu a pour constantes :

$n_D^{16} = 1,47688$ et $D_{16}^4 = 0,9085$

La forme énolique de la pulégone est donc capable d'exister à l'état ~~libre~~ stable, ~~lorsqu'elle est pure~~. ~~Un échantillon conservé depuis deux mois à l'obscurité, a conservé entièrement la forme~~ n'a pas changé d'indice.

Si le traitement habituel des opérations magnésiennes ou la saponification de ton bengale n'ont pas permis de l'isoler, c'est qu'elle est isomérisée complètement par des actions alcalines même faibles. 1°) La ~~cétonisation~~ cétonisation est immédiate par entraînement à la vapeur d'eau

---

(1) La pulégone ordinaire bout, ~~dans les mêmes conditions~~, à 75-76°, sous 3 mm.

(2) Pour la pulégone ordinaire on a : $n_D^{16} = 1,47026$ $D_{16}^4 = 0,9254$

$Rm = 45,82$

lsa

sur la soude ou la potasse, mais pas sur les
F carbonates ~~de soude~~ alcalins
2° en ~~agitant~~ agitant 4 gr. d'évol, avec ~~avec~~ 0,3 gr. de magnésie
calcinée et en suivant la variation de l'indice
de réfraction (toutes les dix minutes), on voit
(après rectification)
celui-ci régresser régulièrement et se stabiliser
au bout d'une heure et demie vers $n_D^{16} = 1,47039$,
au lieu de 1,47026 donné par la pulégone pri-
-mitive. Il est vraisemblable qu'en milieu
éthéro-aqueux, la magnésie précipitée a une
activité beaucoup plus grande.
En effet, si après avoir énolisé la pulégone par
le bromure d'isopropylmagnésium, on essaie
d'isoler l'énol (qui doit être pur, d'après ce que
nous avons vu) en hydrolysant dans une
solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque additionné
(d'un peu
-née) d'acide acétique, on ne voit à aucun moment
apparaître la magnésie, mais cependant le
produit obtenu paraît contenir un peu de
la forme cétonique.

Nous nous proposons de poursuivre nos
recherches sur la pulégone et, F. en outre,
d'étudier sur d'autres cétones dans quelle
mesure peut être généralisée la méthode
d'énolisation et d'isolement de la forme
énolique ~~dont~~ que nous venons de signaler. (1

(1 Ce travail était déjà assez avancé (P.V. Bull. Soc. Chim. du 16 juillet 1924) quand nous avons eu connaissance par l'analyse du Bull. Soc. chim. (juin 1924, p. 823) du travail de Bredt-Savelsberg (J. prakt. Ch. 1924, t. 107, p. 65) sur le camphre. Cette étude ~~est~~ paraît être parallèle à la nôtre, mais l'auteur n'a pas isolé la forme énolique

ISD

AUTOGRAPHE

de

Grignard

Victor

OBSERVATIONS

M.a.s. 4 p.fol., o.O.u.D., wissenschaftliche Abhandlung mit dem Titel „Sur la forme énolique de la Pulégone / note de MM.V.Grignard et Savart / " beigeschlossen C.d.v. von Prof. Grignard „Avec ses compliments distingués" u.eigh.Unterschrift, sowie ein Briefumschlag m. eigh. Adr. an Dr. Weiner.

Diese Abhandlung wurde im Bulletin de la Société Chimique am 18.7.1924 publiziert.

Geschenk Prof. Grignard.

G r i g n a r d , Victor, Chemiker.

Geb. 6.5.1871, Cherbourg.

Stud. Cherbourg und Lyon vorwiegend Mathematik und wurde durch seinen Lehrer Barbier für die Chemie gewonnen. Mit seinen metallorgani - schen Synthesen nach der seinen Namen tragenden Grignard-schen Reaktion hat er sich die grössten Verdienste um die organische Chemie erworben. Seine Doktor-Dissertation „Sur les combinaisons organomagnesienes mixtes" /1901/ führte zu seiner Habilitierung an der Universität Lyon, dann Besancon, /1905/, kehrte 1906 nach Lyon zurück wurde daselbst 1908 Professor, 1909 Prof. a.d.Univ. Nancy, seit 1919 wieder in Lyon. Er erhielt 1912 /mit Sabatier / den Nobelpreis für Chemie „für das von ihm aufgefundene sogenannte Grignard'sche Reagens, das in den letzten Jahren in hohem Grade den Fortschritt der organischen Chemie gefördert hat".

ISD